

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 4 年 1 2 月 2 2 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 6 年特許願第 3 2 0 1 0 8 号

出 願 人

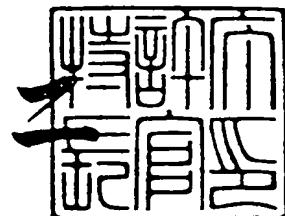
Applicant (s):

ダイセル化学工業株式会社

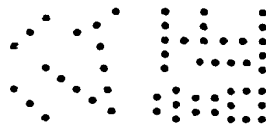
1 9 9 6 年 1 月 5 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

清 川 佑 二



出証番号 出証特平 0 7 - 3 0 7 8 2 6



【書類名】 特許願

【整理番号】 194DK108

【提出日】 平成06年12月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C06D 5/06

【発明の名称】 ガス発生剤組成物

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県北葛城郡上牧町米山台3-4-16

【氏名】 松岡 一之

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部610-1 上余部南アパー

ト5-3

【氏名】 富山 昇吾

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代表者】 児島 章郎

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

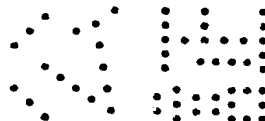
【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642



【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 1 0 0 0 9 1 8 4 5

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 0 1 0 6 8 5

【納付金額】 2 1 0 0 0

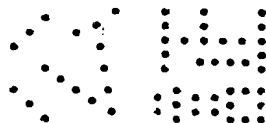
【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9 0 0 5 9 2 2

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガス発生剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含窒素有機化合物及び含酸素無機酸化剤を必須成分とするガス発生剤組成物において、二酸化マンガンと、銅酸化物、コバルト酸化物、鉄酸化物及び銀酸化物からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の金属酸化物とからなる混合触媒を含有することを特徴とするガス発生剤組成物。

【請求項 2】 金属酸化物が、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Ag}_2\text{O}$  からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 3】 含窒素有機化合物がアミノ基もしくはアミド基含有有機化合物及びテトラゾール誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 4】 アミノ基もしくはアミド基含有有機化合物がアゾジカルボンアミドである請求項 3 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 5】 テトラゾール誘導体がアミノテトラゾールである請求項 3 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 6】 含酸素無機酸化剤が  $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  及び  $\text{KClO}_4$  からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のガス発生剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

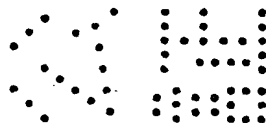
【産業上の利用分野】

本発明は、ガス発生剤組成物に関し、更に詳しくは自動車用エアバックシステムにおけるバッグを膨脹させるために燃焼してガス成分を供給する、非アジド系ガス発生剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

自動車等の車両が高速で衝突した際に、慣性により搭乗者がハンドルや前面ガラス等の車両内部の硬い部分又は危険な部分に激突して負傷又は死亡することを

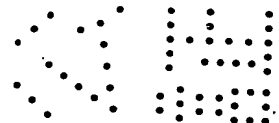
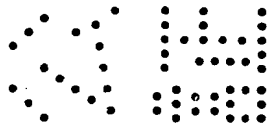


防ぐために、ガス発生剤から発生するガスによりバッグを急速に膨脹させる、自動車用エアバックシステムが開発されている。

このような自動車用エアバックシステムに適するガス発生剤の要件は非常に厳しく、まず、バック膨脹時間は非常に短時間、通常40～50ミリ秒以内の時間が要求されている。また、バッグ内部の雰囲気としては、車内の空気組成に相当する雰囲気が最適である。現在一般的に用いられている、アジ化水素酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、特にアジ化ナトリウムをガス発生基剤とするガス発生剤は、上記の条件を満たした優れたものである。しかしながら、該ガス発生剤には、主成分であるアジ化ナトリウム及びガス発生時に副生するアルカリ成分が毒性を有するという重大な欠点があり、エアバックシステム搭載車の大量廃棄に伴う環境汚染、ガス発生時の搭乗者の健康障害等が憂慮されている。

#### 【 0 0 0 3 】

上記の問題点を解決するため、アジ化ナトリウム系に替わる非アジド系ガス発生剤の開発が行われている。例えば、特開平3-208878号公報には、テトラゾール、トリアゾールまたはこれらの金属塩と過塩素酸アンモニウムや硝酸ナトリウム等の酸素含有酸化剤を主成分とし、更に $V_2O_5$ 、 $CuO$ 、 $Fe_2O_5$ 等の金属酸化物からなる組成物が開示されている。これらの金属酸化物はエアバックシステムにおいて生成したガスをバッグ内に放出する前にガス中の不要物を濾過により除去する時に、濾過し易い固体燃焼生成物を形成すると共に含窒素有機化合物から発生する人体に有毒なCOを $CO_2$ にする働きがある。一方、特公昭64-6156号、特公昭64-6157号公報においては、水素を含まないピテトラゾール化合物の金属塩を主成分とするガス発生剤が開示されている。更に、特開平3-208878号公報には、アミノアラゾールの遷移金属錯体を主成分とするガス発生剤が開示されている。上記の一連の先行文献に見られる非アジド系化合物は一分子中に含まれる炭素数が少ないために発生する一酸化炭素の濃度が低い事を特徴としているが、いずれも人体に有毒な窒素酸化物量が増加し、またバッグ膨脹時間の点でも満足できる性能を有していない。



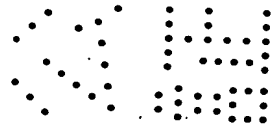
【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本出願人は、先に、アゾジカルボンアミド等の含窒素有機化合物と過塩素酸カリウム等の特定の含酸素無機酸化剤を有効成分とする非アジド系ガス発生剤が、環境汚染の恐れがなく、バッグ膨脹時間の点で十分満足でき且つコスト面でも有利なものである事を見出だし、特許出願した（特願平 4 - 185251号、特願平 4 - 185253号、特願平 5 - 18782 号明細書参照）。

【 0 0 0 5 】

ところで含窒素有機化合物の燃焼において、有機化合物中の炭素、水素及び燃焼可能な元素の燃焼に必要な酸素量を発生させる酸化剤の量、即ち化学当量以上の酸化剤を用いても、不完全燃焼生成物として一酸化炭素が生成することは良く知られている。従って、上記ガス発生剤のガス発生基剤であるアゾジカルボンアミド等の含窒素化合物は、一分子中に含まれる炭素原子の数が多いことを加味すると、その燃焼の際に一酸化炭素を比較的多く副生する事が予想される。このような一酸化炭素の副生を避けるため、ガス発生剤組成物の酸化剤の大幅な増量による反応時の酸素分圧の向上によって、一酸化炭素から二酸化炭素へ転換することが考えられる。ところが、ガス発生剤の燃焼によりインフレーター内の最高温度は2000℃を越えるため、反応時の酸素分圧の向上で量論比より過剰に存在する酸素分子が発生した窒素分子と反応して、“Thermal NO<sub>x</sub>”と呼ばれる窒素酸化物を大量に発生する。また、非アジド系ガス発生剤の開発において、これまで数多くの研究がおこなわれてきたにもかかわらず実用化に至っていないのは、発生ガスに大量に含まれるこのNO<sub>x</sub>の毒性が主な原因であるとも言われている。このNO<sub>x</sub>の低減は何等かの手法で、N<sub>2</sub>へ転換することが望ましい。数多くのNO<sub>x</sub>低減に関する特許公報や報文によると、実際に固定発生源からや自動車からの排気ガス中のNO<sub>x</sub>を低減するため、還元剤存在中で触媒によりある程度のレベルまでの除去は可能である。しかしながらエアバック用ガス発生剤の反応条件のように、還元剤を添加することなく数十ミリ秒程度の接触時間内で有効な反応性を示す触媒はほとんど知られていない。



#### 【 0 0 0 6 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべき鋭意研究を重ねた結果、驚くべきことに二酸化マンガンと特定の酸化物の組み合わせが、窒素酸化物の減少に重要な役割を持つ事を見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、含窒素有機化合物及び含酸素無機酸化剤を必須成分とするガス発生剤組成物において、二酸化マンガンと、銅酸化物、コバルト酸化物、鉄酸化物及び銀酸化物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物とからなる混合触媒を含有することを特徴とするガス発生剤組成物を提供するものである。

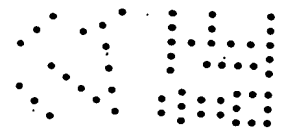
#### 【 0 0 0 7 】

本発明のガス発生剤組成物は、含窒素有機化合物及び含酸素無機酸化剤を必須成分とするものである。

本発明に用いられる含窒素有機化合物としては分子中に窒素原子を有する有機化合物であれば特に制限されないが、例えば、アミノ基もしくはアミド基含有有機化合物、テトラゾール誘導体を挙げることができる。アミノ基もしくはアミド基含有有機化合物の具体例としては、アゾジカルボンアミド、尿素、重炭酸アミノグアニジン、ピウレット、ジシアンジアミド、ヒドラジド類等が挙げられ、好ましくはアゾジカルボンアミドである。テトラゾール誘導体の具体例としては、アミノテトラゾール、テトラゾール、アゾテトラゾール、ピテトラゾール、テトラゾールカルボン酸及びそれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩類等が挙げられ、好ましくはアミノテトラゾールである。これらの含窒素有機化合物は1種又は2種以上の混合物を用いることができる。

#### 【 0 0 0 8 】

本発明に用いられる含酸素無機酸化剤としては、硝酸塩、亜硝酸塩、オキシハロゲン酸塩等の従来公知のものが広く使用できる。具体的には硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸ストロンチウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム等を挙げることができる。より具体的には $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{KClO}_4$ から選ばれる単独



又は混合物を使用することができる。

【 0 0 0 9 】

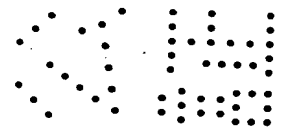
本発明のガス発生剤組成物中の含窒素有機化合物と含酸素無機酸化剤との配合比率は、通常、酸素量を基準として含窒素有機化合物を完全に酸化燃焼し得る化学量論量とすればよいが、燃焼速度、燃焼温度、燃焼ガス組成等に応じて適宜選択できる。例えば、含窒素有機化合物 100重量部に対して含酸素無機酸化剤20～400 重量部程度、好ましくは酸化物系触媒の効果を高めるために、ガス発生剤組成物の単位重量当たりのガス発生効率を大幅に低下させない範囲で、完全に酸化燃焼し得る化学量論量より若干過剰の含酸素無機酸化剤を配合するのが良い。

【 0 0 1 0 】

本発明においては、含窒素有機化合物と含酸素無機酸化剤を必須成分とするガス発生剤組成物において、二酸化マンガんと、銅酸化物、コバルト酸化物、鉄酸化物及び銀酸化物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物とからなる混合触媒が更に配合される。二酸化マンガンはこの分野における公知の方法により調製することができる。例えば、元素別触媒便覧（触媒学会編、地人書館発行）p 411～412 に記載されている方法又は西ドイツ特許第1593320 号明細書、特開平3-68447 号公報に記載されている方法等で調製することができるが、特にこれら調製法に限定されるものではない。また、本発明に用いられる上記金属酸化物の調製法についても同様に特に限定されるものではない。本発明に用いられる上記金属酸化物として効果的なものは、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Ag}_2\text{O}$  からなる群から選ばれる1種又は2種以上である。

本発明に用いられる二酸化マンガんと、銅酸化物、コバルト酸化物、鉄酸化物及び銀酸化物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物との混合触媒中の二酸化マンガんと上記金属酸化物との配合割合は、二酸化マンガ／上記金属酸化物の重量比で  $0.2/1 \sim 50/1$  の範囲が好ましい。また、二酸化マンガと上記金属酸化物との混合触媒の粒径は特に限定されないが一般的には  $0.5 \mu\text{m}$  以下のような微細粉末状では濾過時フィルターへの負荷が大きくなるので好ましくない。





#### 【 0 0 1 1 】

本発明の組成物中における上記混合触媒の含有量は特に限定されないが、含窒素有機化合物と含酸素無機酸化剤を必須成分とするガス発生剤組成物、場合によっては更に配合される第三成分を含む組成物に対して1～40重量%、好ましくは3～30重量%、更に好ましくは3～15重量%の範囲である。混合触媒の含有量が多すぎるとガス発生剤組成物の単位重量当たりのガス発生量が低下するため好ましくない。逆に含有量が少なすぎると有害ガス成分濃度を低減する効果が発揮されなく好ましくない。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の組成物には、更にガス発生剤組成物の成型強度を向上させる目的で、バインダー、含窒素有機化合物の分解促進剤、シリカ等を配合することができる。バインダーとしては、例えば商品名アビセル等の微結晶性セルロースバインダー、ポパール等のポリマーバインダー、澱粉等の有機バインダーを挙げることができる。含窒素有機化合物の分解促進剤としては無機系分解促進剤や有機系分解促進剤が広く使用でき、無機系分解促進剤としては、具体的には $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnCO}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}_2$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 等を挙げることができる。有機系分解促進剤としては、具体的には尿素を挙げることができる。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明の組成物は上記各成分を混合することにより製造される。得られた混合物をそのままガス発生剤として用いても良いが、好ましくは製剤化して用いられる。製剤化は通常の公知の方法が適用でき、適宜バインダーを選択することができる。製剤の形状は特に制限なく、例えば、ペレット状、ディスク状、球状、こんぺい糖状、テトラポット状等を挙げることができる。また製剤は無孔のものでもよいし、有孔状のもの（例えば練炭状、リング状）であってもよい。

#### 【 0 0 1 4 】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、含窒素有機化合物と含酸素無機酸化剤を必須成分とするガス発生剤組成物において、発生ガス中の有害成分、特に窒素酸化物の濃度を自動車

用のエアバックシステムとして実用化できる濃度まで低減化することができる。

【 0 0 1 5 】

#### 【実施例】

以下、実施例において本発明をより具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り本実施例によって規制されるものではない。

尚、例中の部及び％は特記しないかぎり重量基準である。

【 0 0 1 6 】

#### 実施例 1

二酸化マンガン（ナカライテスク社製）10部、酸化銅（II）（日進ケムコ社製、N-300）10部、アゾジカルボンアミド30部、過塩素酸カリウム35部、硝酸ストロンチウム35部をよく混合し、更に可溶性澱粉の5％水溶液を澱粉含有量が0.55部となる量加えて更に混合し、得られた湿潤粉体を成型に適当な粉度及び水分含有量に調整した後でペレット状（9.7mmφ×4mmφ）に成型し、フィルター及びクーラントを有する燃焼器を用いて所定のタンク試験（特公昭52-3620号公報、特公昭64-6156号公報等に記載の方法）を行い、タンク内の発生ガス中の窒素酸化物濃度を評価した。燃焼圧力及び燃焼時間は所望の値を示した。タンク内の発生ガス中の窒素酸化物はガス検知管により測定した結果600ppmであった。

【 0 0 1 7 】

#### 実施例 2

酸化銅（II）10部のかわりに四酸化三コバルト（ナカライテスク社製）10部を用いた以外は実施例1と全く同様にしてタンク内の発生ガス中の窒素酸化物濃度を評価した。燃焼圧力及び燃焼時間は所望の値を示した。タンク内の発生ガス中の窒素酸化物の濃度は500ppmであった。

【 0 0 1 8 】

#### 実施例 3

酸化銅（II）10部のかわりに酸化鉄（III）（ナカライテスク社製）10部を用いた以外は実施例1と全く同様にしてタンク内の発生ガス中の窒素酸化物濃度を評価した。燃焼圧力及び燃焼時間は所望の値を示した。タンク内の発生ガス中の窒素酸化物の濃度は700ppmであった。

【 0 0 1 9 】

実施例 4

酸化銅 (II) 10部のかわりに酸化銀 (I) (ナカライテスク社製) 10部を用いた以外は実施例 1 と全く同様にしてタンク内の発生ガス中の窒素酸化物濃度を評価した。燃焼圧力及び燃焼時間は所望の値を示した。タンク内の発生ガス中の窒素酸化物の濃度は650ppmであった。

【 0 0 2 0 】

実施例 5

酸化銅 (II) 10部のかわりに酸化銅 (I) (ナカライテスク社製) 10部を用いた以外は実施例 1 と全く同様にしてタンク内の発生ガス中の窒素酸化物濃度を評価した。燃焼圧力及び燃焼時間は所望の値を示した。タンク内の発生ガス中の窒素酸化物の濃度は600ppmであった。

【 0 0 2 1 】

比較例 1

酸化銅 (II) 10部を添加しなかった以外は実施例 1 と全く同様にしてタンク内の発生ガス中の窒素酸化物濃度を評価した。燃焼圧力及び燃焼時間は所望の値を示した。タンク内の発生ガス中の窒素酸化物の濃度は 2000ppm以上であった。

【 0 0 2 2 】

比較例 2

二酸化マンガン10部を添加しなかった以外は実施例 1 と全く同様にしてタンク内の発生ガス中の窒素酸化物濃度を評価した。燃焼圧力及び燃焼時間は所望の値を示した。タンク内の発生ガス中の窒素酸化物の濃度は 2000ppm以上であった。

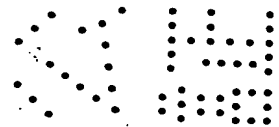
【 0 0 2 3 】

実施例 6

さらに酸化銀 (I) 5部を添加した以外は実施例 1 と全く同様にしてタンク内の発生ガス中の窒素酸化物濃度を評価した。燃焼圧力及び燃焼時間は所望の値を示した。タンク内の発生ガス中の窒素酸化物の濃度は440ppmであった。

【 0 0 2 4 】

実施例 7



さらに酸化銀（I）5部を添加した以外は実施例2と全く同様にしてタンク内の発生ガス中の窒素酸化物濃度を評価した。燃焼圧力及び燃焼時間は所望の値を示した。タンク内の発生ガス中の窒素酸化物の濃度は370ppmであった。

【0025】

#### 実施例8

触媒添加量を二酸化マンガン25部、酸化銅（II）2部に変えた以外は実施例1と全く同様にしてタンク内の発生ガス中の窒素酸化物濃度を評価した。燃焼圧力及び燃焼時間は所望の値を示した。タンク内の発生ガス中の窒素酸化物の濃度は630ppmであった。

【0026】

#### 実施例9

触媒添加量を二酸化マンガン20部、酸化銅（II）0.5部に変えた以外は実施例1と全く同様にしてタンク内の発生ガス中の窒素酸化物濃度を評価した。燃焼圧力及び燃焼時間は所望の値を示した。タンク内の発生ガス中の窒素酸化物の濃度は1240ppmであった。

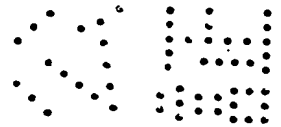
【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 発生ガス中の有害成分、特に窒素酸化物の濃度を自動車用エアバックシステムとして実用化できる濃度にまで低減化した、ガス発生剤組成物の提供。

【構成】 アミノ基もしくはアミド基含有有機化合物やテトラゾール誘導体等の含窒素有機化合物、及び $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{KClO}_4$ 等の含酸素無機酸化剤を必須成分とし、二酸化マンガンと、銅酸化物、コバルト酸化物、鉄酸化物及び銀酸化物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物とからなる混合触媒を含有するガス発生剤組成物。

【選択図】 なし



【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002901  
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地  
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100063897  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日本  
橋TMビル 古谷特許事務所  
【氏名又は名称】 古谷 馨

【選任した代理人】

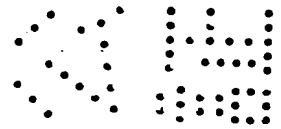
【識別番号】 100076680  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日本  
橋TMビル 古谷特許事務所  
【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日本  
橋TMビル 古谷特許事務所  
【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日本  
橋TMビル古谷特許事務所  
【氏名又は名称】 持田 信二



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地  
氏 名 ダイセル化学工業株式会社